Ueber einige neue Derivate

des

secundären Pseudobutylalkohols,

sowie ein kleiner Beitrag

zur Kenntniss substituirter Aniline.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

genehmigt

von der philosophischen Facultät

der Universität Göttingen

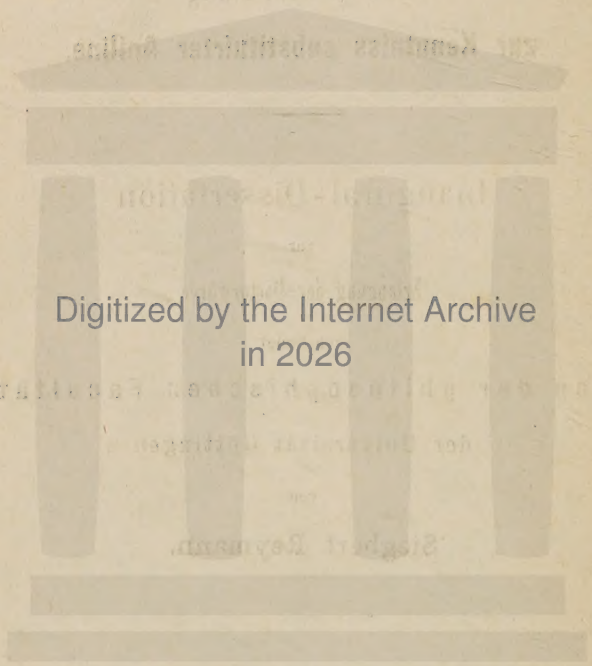
von

Siegbert Reymann.

BERLIN 1874.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Marienstr. 10.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544702_0051

In Nachstehendem will ich zunächst eine kurze Geschichte des Erythrits, als der eigentlichen Muttersubstanz des secundären Butylalkohols vorausschicken.

In einer sehr umfassenden Abhandlung beschreibt uns Heeren[1]) einige durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel verschiedene Stoffe aus der Roccella timitoria. Von dem ersten Product, dem von ihm sogenannten Erythrin ausgehend gelangt er einerseits durch Kochen mit Alkohol zu einer Verbindung, der er den Namen Pseudoerythrin gab, andererseits erhielt er daraus durch längere Einwirkung von kohlensaurem Ammoniak einen Körper, den er Erythrinbitter nannte.

Ueber die Zusammensetzung der von Heeren beschriebenen Verbindungen ist nichts bekannt geworden, ausser über das Pseudoerythrin, welches Liebig analysirte und dem er die Formel $C_{20} H_{25} O_8$ gab.

Kane beschäftigte sich anschliessend an die Arbeit von Heeren später mit der Untersuchung von Flechten. Er isolirte aus der Roccella tinctoria vier verschiedene Stoffe, deren Darstellungsweise ich in Folgendem kurz anführen will.

---

[1]) Schweigg. Journal LIX. 313.

Er digerirte die Flechte längere Zeit mit Alkohol bei einer Temperatur von 60°, destillirte darauf den Alkohol ab und nahm den Rückstand so lange mit kochendem Wasser auf, als sich noch etwas löste. Den in Wasser unlöslichen Rückstand nahm er mit schwacher Kalilauge auf und digerirte die alkalische Lösung eine Zeit lang bei ungefähr 38°, filtrirte darauf und setzte zum Filtrat Salzsäure. Es entstand ein Niederschlag, den er sorgfältig auswusch und nach dem Auswaschen in Ammoniak löste. Die ammoniakalische Lösung schüttelte er mit etwas gelöstem Calciumchlorid, filtrirte von einem etwa entstandenen Niederschlage (Roccellsäure) ab und fällte aus dem Filtrat mittelst Salzsäure einen Körper, den er nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser für rein ansprach. Er nannte den Körper Erythrylin und gab ihm die Formel $C_{22} H_{32} O_6$. Aus dem wässrigen Auszuge des Rückstandes, der nach dem Abdestilliren des Alkohols vom alkoholischen Auszuge der Flechte verblieben war, schieden sich nach Kane beim Erkalten Krystalle aus, die er mit dem von Heeren Pseudoerythrin genannten Stoffe identificirte. Er gab an, es sei nicht wie Heeren behauptete ein zufälliges Product, sondern eins der wichtigsten der ganzen Reihe. Den Namen Pseudoerythrin verwarf er und nannte die neuen Körper Erythrin, die Analyse führte ihn zu der Formel $C_{22} H_{26} O_9$. Die nach dem Auskrystallisiren des Erythrins verbliebene Mutterlauge lieferte beim Verdampfen eine halbflüssige

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharm. XXXIX. 32.

Masse, die ohne Zersetzung nicht vollständig getrocknet werden konnte, Kane hielt sie für identisch mit dem Erythrinbitter von Heeren, nennt sie Amarythrin und giebt dafür die Formel $C_{22} H_{26} O_{14}$.

Durch monatelanges Stehenlassen einer concentrirten Lösung des Amarythrins erhielt er als Endproduct einen krystallinischen Körper, das von ihm sogenannte Telerythrin mit der Formel $C_{22} H_{20} O_{19}$.

Die Beziehungen der einzelnen Körper zu einander gab er durch folgendes Schema:

$C_{22} H_{32} O_6$ Erythrin $- 3 H_2 + O_3 =$

$C_{22} H_{26} O_9$ Erythrin $+ O_5 =$

$C_{22} H_{26} O_{14}$ Amarythrin $- 3 H_2 + O_5 =$

$C_{22} H_{20} O_{19}$ Telerythrin

Die Untersuchungen Heeren's und Kane's veranlassten Schunk[1]) einige Jahre später dasselbe Thema aufzunehmen. Er untersuchte eine Flechte, die ihm von einem Botaniker als Roccella tinctoria var. fuciformis bestimmt worden war. Er extrahirte die Flechte mit siedendem Wasser, nach dem Erkalten schieden sich aus dem Auszuge Krystalle ab, die er durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol reinigte. Die Krystalle zeigten ähnliches Verhalten wie Heerens Erythrin und Kanes Erythrylin, er nannte sie Erythrinsäure und gab an, dass diese Säure bei längerem Kochen mit Alkohol einen Aethyläther bilde und dass dieser Aether mit dem Pseudoerythrin von Heeren und dem Erythrin von Kane identisch sei. Die Säure löst sich nach seiner

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. LXI. 64.

Angabe leicht in kaustischen wie kohlensauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. In einem Probirrohr erhitzt giebt sie ein krystallirendes Sublimat von Orcin. Den Uebergang der Säure in Orcin erklärt er sich durch Eintritt von Wasser und Austritt von Kohlensäure:

$C_{34} H_{38} O_{15}$ Erythrinsäure $- CO_2 + 3H_2O =$
$C_{32} H_{44} O_{14}$ Orcin.

Durch längere Einwirkung von siedendem Wasser auf Erythrinsäure erhielt er einen Körper, den er Picroerythrin nannte. Er fand das Picroerythrin weder genau mit dem Erythrinbitter von Heeren, noch mit dem Amarythrin von Kane übereinstimmend, am nächsten stand es in seinem Verhalten dem Telerythrin Kanes. Er gab ihm die Formel $C_{34} H_{48} O_{20}$ und erklärte sich seine Bildung aus der Erythrinsäure durch die Aufnahme von fünf Moleculen Wasser.

$C_{34} H_{38} O_{15}$ Erythrinsäure $+ 5 H_2 O = C_{34} H_{48} O_{20}$ Picroerythrin.

Bei längerem Kochen mit Kalk oder Baryt wird es nach seiner Angabe vollständig in Orcin umgewandelt, wir werden später sehen, dass diese Ansicht eine irrige war.

Einige Zeit darauf war es der bekannte englische Forscher Stenhouse[1]), dem wir eine umfassende Untersuchung verschiedener Flechten verdanken, durch welche die noch sehr unzulänglich erkannten Flechtenstoffe etwas genauer charakterisirt wurden. Stenhouse extra-

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVIII. 54.

hirte die Flechte, es war Roccella tinctoria var. fuciformis, nicht durch Kochen mit Wasser wie Schunk, sondern durch Maceration mit Kalkmilch. Den Auszug versetzte er mit Salzsäure, wusch die gefällte Flechtensäure mit Wasser, trocknete sie auf Platten, krystallisirte die getrocknete Säure aus heissem Alkohol bei Vermeidung des Kochens um, und bezeichnete sie mit dem Namen Erythrinsäure.

Seine Analysen ergaben stets weniger Kohlenstoff, als Schunk gefunden hatte, er gelangte zur Formel $C_{20} H_{20} O_9$. $H_2 O$ für das Erythrinsäurehydrat. Die Ausbeute betrug 12% der angewandten Flechte, während Schunk kaum 1% erhalten hatte. Wenn auch offenbar die Art der Darstellung einen grossen Einfluss auf die Ausbeute ausüben musste, so kann die geringe Ausbeute Schunk's auch wohl dadurch bedingt gewesen sein, dass er eine Flechte zwar derselben Species, aber anderen Ursprungs zur Verfügung hatte, als Stenhouse. Letzterer giebt selbst an, dass der Gehalt der Flechten an Farbstoff und das ist in erster Linie die Erythrinsäure, je nach der Quelle ein sehr variabler sei.

Stenhouse erhält durch Kochen der Erythrinsäure mit Alkohol den Erythrinsäureäthyläther, auf gleiche Weise mit Methylalkohol den Methyläther der Erythrinsäure. Indem er die Säure genau mit Kalk oder Baryt neutralisirte und eine kurze Zeit lang kochte, erhielt er eine Säure, die er Erythrelinsäure nannte, welche, wie er meinte, einer anderen von ihm beschriebenen Flechtensäure, der Orsellinsäure sehr ähnlich war, für welche er die Zusammensetzung $C_{16} H_{16} O_8$ gefunden

hatte. Er schied diese Säure mit Salzsäure aus, filtrirte sie ab und gewann aus dem Filtrat nach dem Erkalten Krystalle, die er durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Entfärben mit Thierkohle reinigte; er sah sie für das Picroerythrin Schunk's an.

Die Analyse des Körpers führte ihn zu einer Formel, die sich nur durch ein Molekul Wasserstoff von der Schunk'schen unterscheidet.

$C_{34} H_{46} O_{20}$	$C_{34} H_{48} O_{20}$
nach Stonhouse	nach Schunk.

Im Ganzen bestätigt er die Angaben Schunk's in Betreff dieses Körpers, nur widerspricht er Schunk darin, dass die Bildung des Picroerythrins aus der Erythrinsäure allein durch die Aufnahme der Elemente des Wassers bedingt sei, er findet, dass dabei stets Kohlensäure eliminirt werde. Ferner behauptet Schunk, Picroerythrin werde beim Kochen mit Kalk oder Baryt im Ueberschuss vollständig in Orcin umgewandelt, während Stenhouse findet, dass sich zwar Orcin bilde, dass aber Orcin nicht das einzige Product sei, sondern dass daneben stets ein anderer Körper auftrete, den er Erythroglucin nennt und dessen Analyse die Zusammensetzung $C_{10} H_{26} O_{10}$ ergab. Er beschreibt den Körper sehr ausführlich, lässt seine prachtvollen, diamantglänzenden Krystalle messen und optisch bestimmen hält ihn im Uebrigen aber für sehr indifferent. Auf die von ihm eingeschlagene Methode zur Bereitung dieses Körpers werde ich ausführlicher zurückkommen.

Bald nach der schönen Arbeit von Stenhouse ist

es Strecker[1]), der die von Ersterem in den Flechten gefundenen Stoffe einer genaueren Betrachtung unterzieht. Er giebt denselben theilweise neue Formeln, welche mit den von Stenhouse gemachten Versuchen allerdings übereinstimmen, dagegen den Vorzug haben, die Zersetzungen besser zu veranschaulichen. Für die Erythrinsäure lässt er die Wahl zwischen zwei Formeln, von denen eine die von Stenhouse vorgeschlagene ist und erklärt die Zersetzungen durch folgendes Schema:

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Orsellinsäure}}{C_8H_8O_4} + \underset{\text{Picroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7}$$

oder:

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{C_{20}H_{22}O_{10}} + H_2O = \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Picroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7} + CO_2$$

$$\underset{\text{Picroerythrin}}{C_{12}H_{16}O_7} + H_2O = \underset{\text{Orcin}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Erythrit.}}{C_4H_{10}O_4} + CO_2$$

Die Säure, die sich aus der Erythrinsäure durch Kochen mit Kalk im ersten Stadium der Zersetzung neben Picroerythrin bildet, die Stenhouse Erythrelinsäure nennt und als der Orsellinsäure ähnlich bezeichnet, wird von Strecker mit der Orsellinsäure identificirt. Ausserdem schlägt Strecker noch eine Formel für die Erythrinsäure vor, welche in der ersten Phase der Zersetzung durch Kalk zwei Molecule Orsellinsäure auf ein Molecul Picroerythrin liefert:

$$\underset{\text{Erythrinsäure}}{C_{28}H_{30}O_{14}} + H_2O = 2.\underset{\text{Orsellinsäure}}{(C_8H_8O_4)} + \underset{\text{Picroerythrin.}}{C_{12}H_{16}O_7}$$

---

[1]) Annalen der Ch. u. Pharm. LXVIII 108.

Hesse[1]), der sich auch mit der Untersuchung von Flechtenstoffen befasst hat, adoptirte für die Erythrinsäure zuerst die zweite Formel Schunk's und gab an, dass sie lufttrocken vier Molecule, unter dem Exsiccator getrocknet nur ein Molecul Wasser enthalte, er kommt aber bei einer späteren Arbeit auf die erste Formel Schunk's zurück.

Nicht lange nach der Entdeckung des Erythrits durch Stenhouse stand Lanny[2]) in einer Alge, Protococcus vulgaris, eine Substanz, die er Phycit nannte, deren Identität mit Erythrit er in einer späteren Abhandlung[3]) erwies. Er gab dem Phycit die Formel $C_6H_{15}O_6$.

Stenhouse nahm seine Untersuchungen über die Flechtenstoffe 1863[4]) wieder auf und fand, dass sich Erythroglucin, für das er nun die Bezeichnung Erythrit annimmt, auch bilde, wenn man orsellinsaures Aethyl mit einem Alkali kocht, während reine Säure und der Methyläther unter gleichen Umständen nur Orcin liefern: Aus diesem eigenthümlichen Verhalten schliesst er, dass die Aethylgruppe bei der Bildung von Erythrit eine bestimmte Rolle spielen müsse.

De Luynes[5]) bezweifelt diese Angaben von Stenhouse, meinend, es stände dieses Verhalten mit den Reactionen des Erythrits und der Orsellinsäure in Widerspruch. Stenhouse hat auf die Zweifel von de Luynes nichts

---

[1]) Jahresber. 1861. 656.
[2]) Jahresber. 1852. 676.
[3]) Jahresber. 1857. 505.
[4]) Jahresber. 1863. 558.
[5]) Jahresber. 1864. 502.

entgegnet, somit wohl zugegeben, dass seine damalige Beobachtung eine irrige gewesen sei. In der That ist eine Bildung von Erythrit aus Orsellinsäureäther nach den jetzigen Erfahrungen über Erythrit und Orsellinsäure nicht denkbar.

Für den Erythrit stellt Berthelot dieselbe Formel auf, die Lanny für sein Phycit angenommen hatte, bemerkt aber, die von Strecker vorgeschlagene Formel habe einige Wahrscheinlichkeit und lasse den Erythrit als vieratomigen Alkohol erscheinen.

Luynes wie Berthelot[1]) betrachten die Erythrinsäure als zweifach orsellinsauren Erythrit, das Picroerythrin als einfach orsellinsauren Erythrit. In demselben Sinne stellte Menschutkin[2]) für die Zersetzungen der Erythrinsäure durch Kalk folgende Zeichnungen auf:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ (C_8H_6O_2)\,2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_6 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ C_8H_6O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5$$

Erythrinsäure — Picroerythrin

$$+ \left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$$

Orsellinsäure

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ C_8H_6O_2 \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_5 + H_2O = \left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4$$

Picroerythrin — Erythrit

$$+ \left.\begin{matrix} C_8H_6O_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2.$$

Orsellinsäure.

[1]) Jahresber. 1864. 503. [2]) Jahresber. 1864. 549.

Menschutkin[1]) stellte aus einer verkümmerten Varietät der Roccella fuciformis eine Erythrinsäure dar, die er β Erythrinsäure nannte, sie hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{24}O_{10}H_2O$ und ist demnach mit der gewöhnlichen Erythrinsäure homolog. Durch mehrstündiges Kochen der alkoholischen Lösung dieser Säure entsteht neben orsellinsaurem Aethyl β Picroerythrin nach der Gleichung:

$$\underset{\beta\text{Erythrinsäure}}{C_{21}H_{24}O_{10}} + \underset{\text{Aethylalkohol}}{C_2H_6O} = \underset{\text{orsellinsaures Aethyl}}{C_8H_7(C_2H_5)O_4} + \underset{\beta\text{Picroerythrin.}}{C_{13}H_{16}O_6} + H_2O$$

Kocht man β Picroerythrin mit Barytwasser, so erhält man neben Erythrit β Orcin nach der Gleichung:

$$\underset{\beta\text{ Picroerythrin}}{C_{13}H_{16}O_6} + 2H_2O = \underset{\beta\text{ Orcin}}{C_8H_{10}O_2} + \underset{\text{Erythrit.}}{C_4H_{10}O_4} + CO_2$$

Um auf den uns interessirenden Körper, den Erythrit zurückzukommen, so beschreibt Stenhouse in seiner ersten Arbeit[2]) seine Darstellug wie folgt: Die zerschnittene Flechte werde mit einer beträchtlichen Menge Wassers einige Stunden lang macerirt, darauf mit gelöschtem Kalk versetzt, gut durchgerührt und nach einer viertel Stunde die Flüssigkeit von der Flechte getrennt. Auf dieselbe Flechte giese man aufs Neue Kalkwasser, lasse kurze Zeit stehen und presse die Flüssigkeit von der Flechte ab. Die vereinigten Auszüge lässt er in offenen Gefässen einige Stunden lang kochen, nachdem

---

[1]) Jahresber. 1864. 549.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. LXVIII. 78.

die Flüssigkeit bis auf ungefähr ein Viertel verdampft ist, fällt er den Kalk mit Kohlensäure aus. Den kohlensauren Kalk filtrirt er ab und dampft das Filtrat zur Syrupsconsistenz ein. Den Verdampfungsrückstand, der seiner Hauptmenge nach aus Orcin und Erythrit besteht, ausserdem aber noch grössere oder geringere Mengen einer harzartigen Materie enthält, nimmt er wiederholt mit Aether auf, um das in Aether leicht lösliche Orcin zu entfernen. Den zurückgebliebenen Erythrit wäscht er mit kaltem Alkohol und krystallisirt ihn aus Wasser, schliesslich aus heissem Alkohol um.

De Luynes[1]) modificirt das Verfahren von Stenhouse, um die Bildung der harzartigen Substanz zu vermeiden dahin, dass er aus dem Auszuge der Flechten mit Kalk die Erythrinsäure mit Salzsäure ausfällt, dieselbe auf Filtern sammelt, auswäscht und mit einer etwas grösseren Menge Kalk, als zur Zersetzung nothwendig in einem geschlossenen Siedegefässe aus Blech zwei Stunden lang auf 150° erhitzt. Die weitere Behandlung geschieht nach den Angaben von Stenhouse.

Stenhouse ändert sein eigenes Verfahren später[2]) wieder folgendermassen: Die aus dem Auszuge der Flechten mit Salzsäure ausgefüllte und gut gewaschene Erythrinsäure erhitzt er mit einem geringen Ueberschuss von Kalk in einem Kolben mit langem Condensationsrohr zum Kochen. Nach halbstündigem Kochen fällt er den Kalk mit Kohlensäure aus, filtrirt vom

---

[1]) Jahresber. 1863. 503.

[2]) Jahresber. 1867. 734.

kohlensauren Kalk ab und dampft das Filtrat bis fast zur Trockne ein. Aus dem Rückstand zieht er durch wiederholte heisse Digestion mit hochsiedemdem Benzol das Orcin aus, den Erythrit wäscht er mit kaltem Alkohol und reinigt ihn durch Umkrystallisiren.

Das Verfahren, das ich bei der Bereitung einer grösseren Menge von Erythrit eingeschlagen habe und das mir sowohl eine gute Ausbeute, als verhältnissmässig schnell reinen Erythrit lieferte, war folgendes:

Fünf und zwanzig Kilogramme einer Roccella tinctoria voc. fuciformis, die mir als Californische bezeichnet wurde, wurden in grossen hölzernen Gefässen mit einer dünnen Kalkmilch übergossen, die Flechte mit der Flüssigkeit gut durchgearbeitet und nach viertelstündigem Stehen die Flüssigkeit durch Abgiessen von der Flechte getrennt. Nachdem die Flechte in gleicher Weise noch zweimal mit Kalkmilch extrahirt worden war, war sie nahezu vollständig erschöpft. Ein vierter Auszug gab auf Zusatz von Salzsäure nur noch Spuren von Erythrinsäure, so dass ich die Extraction nicht öfter als dreimal ausführen zu müssen glaubte.

Die vereinigten Auszüge wurden nun mit Salzsäure bis zur stark sauren Reaction versetzt, die hierdurch ausgeschiedene Erythrinsäure auf Spitzbeutel geworfen und mit Wasser sorgfältig so lange gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch eine schwache Chlorreaction zu erkennen gab[1]). Die Erythrinsäure wurde

[1]) Es ist von Wichtigkeit, sorgfältig auszuwaschen, indem man sich im späteren Verlauf der Operation beim Waschen des Erythrits mit Alkohol viel Alkohol erspart, wenn man die Ery-

darauf in offenen Schaalen mit einem Ueberschuss von Kalk eine Stunde lang gekocht; der ausgeschiedene kohlensaure Kalk abfiltrirt, das Filtrat auf ein Drittel des Volums eingedampft, und ein Strom von Kohlensäure so lange durchgeleitet, bis im Filtrat nur noch Spuren von Kalk nachzuweisen waren, die dem Calciumchlorid angehörten. Der kohlensaure Kalk wurde abfiltrirt und das Filtrat zuerst über freiem Feuer, darauf im Wasserbade so lange verdampft, bis eine Probe, auf eine kalte steinerne Fläche gebracht, so fest wurde, dass sie gepulvert werden konnte.

Beim Erkalten erstarrte der Rückstand zu einem Krystallkuchen, er hatte ein Gewicht von 2.1 Kilo. Er wurde gepulvert und in einem Kolben mit Aether übergossen; unter zeitweiligem Umschütteln wirkte der Aether einen Tag lang auf das Gemenge von Orcin und Erythrit ein, es hatte sich nach dieser Zeit eine syrupdicke Lösung von Orcin in Aether gebildet, sie wurde vom Erythrit klar abgegossen und der Rückstand so lange wiederholt mit Aether behandelt, bis eine kleine Probe des aufgegossenen Aethers verdunstet einen Rückstand hinterliess, der mit Eisenchlorid die charakteristische Phenolreaction nicht mehr erkennen liess, bis also alles Orcin aufgenommen war. Der zurückgebliebene Erythrit wurde zunächst mit kaltem Alkohol gewaschen, es waren nur minimale Mengen von Alkohol erforderlich, um den Rest einer färbenden Ma-

---

thrinsäure vorher sorgfältig durch Auswaschen vom Calciumchlorid befreit hat.

terie und die letzten Spuren von Calciumchlorid auszuwaschen. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Wasser, schliesslich aus verdünntem Alkohol war der Erythrit vollkommen rein. Er krystallisirt, wie Stenhouse angiebt, in prachtvollen, diamantglänzenden Rhomben, sein Schmelzpunkt liegt bei 120°. Die Ausbeute betrug 430 gr. oder 1.72 pCt. der Flechte, an Orcin 1.4 Kilo oder 5.6 pCt.

Die Formel, welche von Strecker für den Erythrit vorgeschlagen war, erhielt ihre Bestätigung durch die von de Luynes 1862[1]) gemachte interessante Beobachtung, dass Erythrit analog dem Verhalten des Glycerins und Mannits gegen Jodwasserstoffsäure durch letztere zu Butyljodid reducirt wird; er bezeichnet den Erythrit als einen vieratomigen Alkohol und bestätigte somit die Vermuthung Berthelots.

Die Umwandlung des Erythrits in Butyljodid vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\}O_4 + 7\,HJ = \underset{\text{Butyljodid}}{C_4H_9J} + 4\,H_2O + 3\,J_2.$$

Erythrit

Die alkoholische Natur des Erythrits giebt sich auch durch die Fähigkeit zu erkennen, beim Erwärmen mit Säuren zusammengesetzte Aether zu bilden, es können im Erythrit vier Atome Wasserstoff durch vier einwerthige Säureradikale vertreten werden.

Die Beziehung des Erythrits zum Butylalkohol lässt sich durch folgendes Schema veranschaulichen:

---

[1]) Jahresber. 1862. 479.

$$\left.\begin{matrix} C_4H_6{}^{IV} \\ H_4 \end{matrix}\right\} O_4 = \text{Erythrit}$$

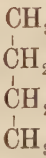
$$\left.\begin{matrix} C_4H_7{}^{III} \\ H_3 \end{matrix}\right\} O_3 = \text{Butylglycerin (unbekannt)}$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_8{}^{II} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2 = \text{Butylglycol}$$

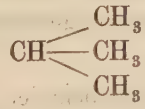
$$\left.\begin{matrix} C_4H_9{}^{I} \\ H \end{matrix}\right\} O = \text{Butylalkohol.}$$

Da ich ausser dem secundaeren Butylalkohol auch noch den primaeren Pseudobutylalkohol und den tertiaeren Pseudobutylalkohol in den Kreis meiner Betrachtungen gezogen habe, so möchte ich noch einige allgemeine Bemerkungen und die Geschichte dieser Butylalkohole vorausschicken.

Die Butylalkohole gehören bekanntlich der Reihe der einatomigen Alkohole an, welche den Fettsäuren entsprechen, und leiten sich von zwei isomeren Homologen des Grubengases, dem gewöhnlichen Butan

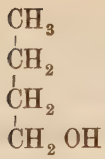


und dem Isobutan auch Trimethylmethan genannt

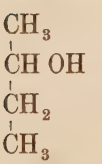


ab.

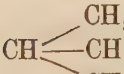
Man hat ihnen folgende Constitutionsformeln und Namen gegeben:



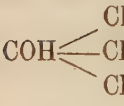
primaerer normaler Butylalkohol



secundaerer Pseudobutylalkohol



primaerer Pseudobutylalkohol



tertiaerer Pseudobutylalkohol

Die beiden primaeren Butylalkohole haben die Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms im CH_3, sie geben mit oxydirenden Agentien behandelt zunächst isomere Aldehyde, dann bei fortgesetzter Oxydation isomere Säuren.

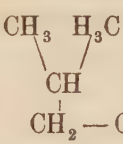
Der secundaere Pseudobutylalkohol hat seine Hydroxylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatoms einer CH_2 Gruppe, er giebt in der ersten Phase der Oxydation einen den isomeren Butyraldehyden isomeren Körper, das Butylketon, in der zweiten Phase der Oxydation erhält man eine Säure von geringerem Kohlenstoffgehalt, Essigsäure.

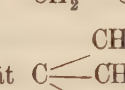
Die Hydroxylgruppe befindet sich im tertiaeren Butylalkohol an Stelle des Wasserstoffatoms im CH, es befindet sich am hydroxylirten Kohlenstoff kein oxydir-

bares Wasserstoffatom mehr, schon im ersten Stadium der Oxydation erhält man Essigsäure und Ameisensäure.

Der secundaere, sowie der tertiaere Pseudobutylalkohol, letzterer in erhöhtem Maasse sind noch durch das Bestreben ausgezeichnet, leicht Wasser abzuspalten und Kohlenwasserstoffe der Formel $C_n H_{2n}$, isomere Butylene, zu bilden.

Den primaeren Pseudobutylalkohol, gewöhnlich Gährungsbutylalkohol genannt, fand Wuertz zuerst im Kartoffelfuseloel[1]), später im Fuseloel des Weingeistes aus der Runkelrübenmelasse[2]). Er giebt den Siedepunkt bei 109° an; Erlenmeyer[3]) giebt ihm die Constitution



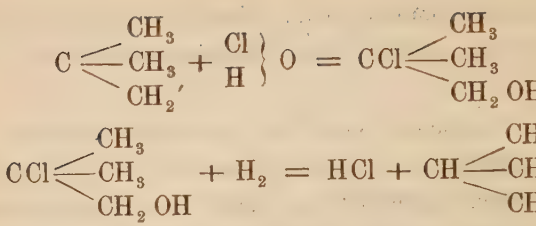
Die Butylenvarietät  , deren Constitution von Butlerow auf das Bestimmteste festgestellt worden ist und welche durch Addition von Jodwasserstoffsäure und weitere Verwandlungen den tertiaeren Pseudobutylalkohol liefert, giebt, mit Unterchlorigsäure behandelt, ein Chlorhydrin, aus dem man durch Reduction den Gährungsbutylalkohol, von dem man ausgegangen war, wiedergewinnt.

---

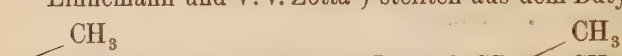
[1]) Jahresberichte 1852. 603.

[2]) Ebendaselbst 1854. 568.

[3]) Jahresb. 1867. 580.



Linnemann und V. v. Zotta[1]) stellten aus dem Butylen

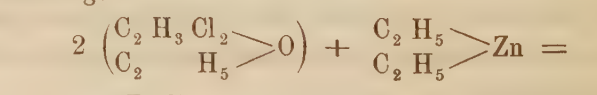


mittelst Brom das Bromid

dar, erhitzten dies mit der zehnfachen Menge Wassers und erhielten so neben Bromwasserstoffsäure, Isobutylaldehyd, den sie mittelst Natriumamalgam in den Gährungsbutylalkohol überführten.

Der secundaere Butylalkohol wurde, wie schon erwähnt, zuerst von de Luynes[2]) aus dem Erythrit dargestellt, indem er das durch Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure erhaltene Butyljodid mit Silberacetat in das Butylacetat überführte, letzteres mit Alkali verseifte; den Siedepunkt fand er bei 96—98°.

Auf ganz anderem Wege gelangte Lieben[3]) zu demselben Alkohol. Aus gechlortem Aethylaether und Zinkaethyl stellte er den Aethylchloraether dar nach der Gleichung:



[1]) Jahresb. 1871. 416. [2]) ibidem 1862. 479.
[3]) ibidem 1862. 437.

und erhielt aus diesem durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure neben Wasser, Salzsäure und abgeschiedenem Jod ein schweres Oel, das seiner Hauptmenge nach aus Aethyljodid und Butyljodid besteht nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_2H_3Cl\,C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix}\!\!>\!O + 4\,HJ =$$

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ J \end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ J \end{matrix}\right\} + H_2O + HCl + J_2$$

Durch Fractioniren erhielt er aus dem schweren Oel das Butyljodid rein, führte es mittelst Silberacetat in Butylacetat über und gewann daraus durch Verseifen den Alkohol, dessen Siedepunkt er bei 99° angab.

Wuertz[1]) erhitzt Monobromaethylen mit Zinkaethyl im Oelbade auf 140°, fängt das entweichende Gas, Butylen, in concentrirter Jodwasserstoffsäure auf und verwandelt das so erhaltene Butyljodid auf schon angegebene Weise in den secundaeren Butylalkohol.

$$2\,(C_2H_3Br) + Zn\!<\!\begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} = ZnBr_2 + 2\,C_4H_8$$

Auch kann man, wenn auch nur in geringen Mengen, den secundaeren Butylalkohol aus dem primaeren normalen Butylalkohol erhalten. Wird nehmlich das Jodid des normalen Butylalkohols mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydrat erhitzt, so bildet sich als Hauptproduct Aethylbutylaether, es entweicht aber zugleich eine geringe Menge eines Butylens, das, von Jodwasserstoffsäure absorbirt, ein Jodid liefert, welches auf

---

[1]) Annalen d. Chem. u. Ph. CLII. 21.

die bekannte Weise in den secundaeren Butylalkohol übergeführt wird.

Endlich ist eine synthetische Bereitungsweise für den secundaeren Butylalkohol von Ossokin und Butlerow[1]) angegeben worden, sie stellten ihn aus Aethylenjodhydrin und Zinkaethyl dar. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung:

$$2\left(\begin{matrix}C_2H_4J\\H\end{matrix}\right\}O\Big) + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}Zn =$$

$$ZnJ_2 + 2.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\Big\}O.$$

Der tertiaere Pseudobutylalkohol, gewöhnlich Trimethylcarbinol genannt, wurde zuerst von Butlerow[2]) durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Zinkmethyl erhalten. Er mischt ein Volum Chloracetyl allmählig unter Abkühlen auf 0° mit vier Volumen Zinkmethyl; die Mischung geht allmählig in eine complicirte, die Elemente von 2 Mol. Zinkmethyl und 1 Mol. Chloracetyl enthaltende, krystallinische Verbindung über, welche auf Zusatz von Wasser nach einer von Butlerow angegebenen, sehr complexen Reaction den tertiaeren Pseudobutylalkohol giebt:

$$\begin{matrix}CH_3\\CO\,Cl\end{matrix} + 2\,Zn\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix} = \left[\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\,Zn\end{matrix}\right\}O + (CH_3\,Zn)\,Cl\Big]$$

$$\left[\begin{matrix}C_4H_9\\CH_3\,Zn\end{matrix}\right\}O + (CH_3\,Zn)\,Cl\Big] + 4\,H_2O = \begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\Big\}O$$

$$+ 2\,CH_4 + 2\begin{matrix}Zn\\H_2\end{matrix}\Big\}O_2 + HCl.$$

---

[1]) Jahresb. 1867. 565. [2]) ibidem 1864. 496.

Entwässert stellt der Alkohol eine oelige, bei 82° siedende Flüssigkeit dar, welche, wenn vollkommen wasserfrei schon bei + 25° zu Krystallen erstarrt.

Markownikof[1]) gelang es den Gährungsbutylalkohol in tertiaeren überzuführen. Er liess auf Gährungsbutyljodid alkoholisches Kali einwirken, fing das Butylen in rauchender Jodwasserstoffsäure auf und erhielt so dass bei 99° siedende Jodid des tertiaeren Butylalkohols.

Fast zu gleicher Zeit kam Butlerow[2]) zu demselben Resultat wie Markownikof. Ausserdem scheint nach Butlerow das Trimethycarbinol auch zuweilen neben dem gewöhnlichen Gährungsbutylalkohol als Gährungsproduct vorzukommen.

Linnemann[3]) fand, dass bei der Verseifung des Butylacetats des Gährungsbutylalkohols mittelst Kaliumhydrat neben Gährungsbutylalkohol auch Trimethylcarbinol entstehe. Fast vollständig fand er die Umlagerung des Gährungsbutylalkohols in den tertiaeren, wenn er zur Bereitung des Acetats auf ein Gemisch von dem Jodid mit Eisessig, frisch gefälltes, ausgepresstes Silberoxyd tropfen liess.

Da die bequemste Methode zum secundaeren Butylalkohol zu gelangen die von de Luynes angegebene ist, so behandelte ich die Vorschrift von de Luynes befolgend in drei verschiedenen Operationen je 100 gr. Erythrit mit je 1200 gr. einer rauchenden Jodwasser-

---

[1]) Berichte der D. chem. Ges. 1869. 660.

[2]) Jahresber. 1869. 364.

[3]) ibidem. 1870. 487.

stoffsäure vom Vol. Gew. 1.99. Die Reductien geht bei Gegenwart von amorphem Phosphor (zu je einer Portion 10 gr.), sehr glatt von statten. Es empfiehlt sich das Gemenge des geschmolzenen und gepulverten Erythrits mit der Jodwasserstoffsäure in der Retorte erst eine halbe Stunde lang gelinde zu erwärmen, darauf bei stärkerer Flamme das gebildete Butyljodid abzudestilliren. Aus dem Destillat schied ich mit Hülfe eines Scheidetrichters das Butyljodid von der mitüberdestillirten wässrigen Jodwassersäure, wusch dasselbe zuerst mit natronlaugehaltigem Wasser, darauf sorgfältig mit reinem Wasser, trocknete es über Chlorcalcium und rectificirte. Aus 300 gr. Erythrit und 3600 gr. Jodwasserstoffsäure erhielt ich 410 gr. oder 90.7 pCt. der theoretischen Ausbeute des bei 118° siedenden secundaeren Butyljodids.

Es war zunächst meine Absicht einige Schwefelverbindungen des secundaeren Butylalkols darzustellen.

Butylmercaptan. Zur Darstellung des Mercaptans wurde Butyljodid mit einem geringen Ueberschuss von alkoholischem Kalium-Sulfhydrat zusammengebracht; schon in der Kälte trat der Geruch von Mercaptan auf, es bedurfte aber doch einer mehrstündigen Digestion im Wasserbade, um die Reaction zu vollenden. Während der Digestion beobachtete ich Abspaltung von Butylen und gleichzeitige Entwicklung von Schwefelwasserstoff. Das durch den Kühler entweichende Gas leitete ich in ein mit Eis gekühltes U Rohr und fand, dass eine geringe Menge des flüssig gewordenen Butylens

bald nach dem Entfernen des U Rohrs aus dem Eisbehälter zu sieden begann. Mit Brom in Berührung gebracht vereinigte es sich unter bedeutender Wärmeentwicklung zu Butylenbromid. Es wurde nach diesem Verhalten als das dem secundaeren Pseudobutylalkohol entsprechende Butylen der Zusammensetzung

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH \\ | \\ CH_2 \end{array}$$

erkannt.

Das Product der Digestion wurde von ausgeschiedenem Kaliumjodid getrennt, im Wasserbade abdestillirt und das Destillat mit Wasser versetzt. Es schied sich an der Oberfläche ein Oel ab, das mit Wasser gewaschen und über Calciumchlorid getrocknet einen Siedepunkt 84—85° zeigte, das specifische Gewicht war bei 17.5° 0.8299. Es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von höchst unangenehmen, an asa foetida erinnernden Geruch, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Eine Verbrennung mit Bleichromat lieferte folgende Zahlen: 0.2675 gr. Substanz gaben 0.5168 gr. Kohlensäure und 0.2716 gr. Wasser entsprechend 52.67 pCt. Kohlenstoff und 11.29 pCt. Wasserstoff. Behufs Schwefelbestimmung wurden 0.2032 gr. Substanz mit kohlensaurem Natrium und Salpeter geschmolzen, ich erhielt 0.520 gr. Bariumsulfat entsprechend 35.14 pCt. S. Die gefundenen Zahlen entsprechen der Verbindung

$$CH_3 — CH_2 — CHSH — CH_3$$

	Theorie.		Versuch.	
			I.	II.
C_4	48	53.34	52.67	- -
H_{10}	10	11.11	11.29	- -
S	32	35.55	- -	35.14.
	90	100.00.		

Um aus dem Mercaptan das Mercaptid darzustellen behandelte ich es mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd; das Gemisch erwärmte sich nur sehr unbedeutend. Durch Ausziehen mit heissem Alkohol erhielt ich daraus ein gelbes, dickes, nach Mercaptan riechendes Oel, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Ich schlug desshalb einen anderen Weg ein; eine alkoholische Lösung von Mercaptan schied mit einer alkoholischen Lösung von Quecksilberchlorid vermischt sofort ein weisses Pulver aus, das behufs Krystallisation in einer grossen Menge heissen Alkohols gelöst werden musste. Bei langsamem Erkalten der Lösung erhielt ich äusserst kleine, schuppenartige, fett anzufühlende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 189° lag. Zwei Quecksilberbestimmungen, als Sulfid gewogen, gaben die für das Quecksilbermercaptid geforderte Zahl. Die Formel

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9S \\ C_4H_9S \end{matrix}\right\} Hg$$

verlangt 52.91 pCt. Hg, es geben 0,4175 gr. des Mercaptids 0.2532 gr. Quecksilbersulfid entsprechend 0.21827 gr. oder 52.27 pCt. Quecksilber; bei einem zweiten Versuch gaben 0.3945 gr. des Mercaptids 0.2419 gr. Quecksilbersulfid entsprechend 0.2077 gr. oder 52.64 pCt. Quecksilber.

Theorie.	Versuch.	
	I.	II.
Hg 52.91 pCt.	52.27	52.64 pCt.

Von anderen Metallverbindungen des Mercaptans konnte ich nur noch die Silberverbindung in einem für die Analyse geeigneten Zustande erhalten. Sie wurde wie das Quecksilbermercaptid durch Vermischen einer alkoholischen Lösung von Mercaptan mit einer Lösung von Silbernitrat dargestellt. Auch diese Verbindung fiel als ein weisses amorphes Pulver aus und wurde durch Auflösen in grossen Mengen heissen Alkohols beim langsamen Erkalten der Lösung krystallisirt erhalten. Das Trocknen der Krystalle erforderte grosse Vorsicht, selbst im Vacuum färbten sich die Krystalle gelblich und rochen nach kurzer Zeit nach Mercaptan. Zwei Silberbestimmungen gaben wegen geringer Zersetzung des Körpers zu hohe Zahlen. Die Theorie fordert für die Verbindung

$$C_4 H_9 Ag S$$

54.82 pCt. Ag; 0.1701 gr. der Silberverbindung des Mercaptans hinterliessen nach dem Glühen einen Silberregulus von 0.094 gr. entsprechend 55.26 pCt. Silber. Bei dem zweiten Versuche hinterliessen 0.2076 gr. der Substanz nach dem Glühen 0.1145 gr. Silber entsprechend 55.16 pCt.

Versuche anderer Metallverbindungen des Mercaptans rein darzustellen, führten nicht zum gewünschten Ziele. Die Kupferverbindung von schöner hellgelber Farbe, auf analoge Weise als die beiden beschriebenen Metallverbindungen dargestellt, zersetzte sich schon nach sehr kurzer Zeit unter Geruch nach Mercaptan.

Versetzt man die alkoholische Lösung von Mercaptan mit einer Lösung von Bleiacetat, so erhält man anfänglich eine dottergelbe Färbung, nach kurzer Zeit Ausscheidung einer gelben, schmierigen, nach Mercaptan riechenden Materie, mit der nichts anzufangen ist.

Butylsulfid. Zur Darstellung des Schwefeläthers des secundaeren Butylalkohols wurde eine Menge des Butyljodids mit einer alkoholischen Lösung von einfach Schwefelkalium mehrere Stunden lang im Wasserbade digerirt. Auch hier beobachtete ich eine nicht unbedeutende Abspaltung von Butylen. Das Digestionsproduct wurde zunächst im Wasserbade, darauf über freier Flamme destillirt. Aus dem Destillate wurde durch Wasser ein Oel an der Oberfläche abgeschieden, das mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet constant bei 165° siedete. Das Vol. Gew. war bei 23° 0.8317, es ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, von unangenehmem Geruch, in Wasser nur spurenweise löslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether. 0.2832 gr. Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0.3185 gr. Wasser und 0.6806 gr. Kohlensäure, entsprechend 12.49 pCt. Wasserstoff und 65.53 pCt. Kohlenstoff. Bei einer zweiten Verbrennung gaben 0.2654 gr. Substanz 0.6375 gr. Kohlensäure und 0.2972 gr. Wasser entsprechend 65.50 pCt. Kohlenstoff und 12.44 pCt. Wasserstoff. Zur Schwefelbestimmung wurden 0.2239 gr. Substanz mit rauchender Salpetersäure behandelt, und die erhaltene Schwefelsäure als Bariumsulfat gewogen, letzteres wog 0.3536 gr. ent-

sprechend 0.048563 gr. oder 21.69 pCt. Schwefel. Die Versuchszahlen lassen über die Formel

$$C_8 H_{18} S = \left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_4 H_9 \end{matrix}\right\} S$$

keinen Zweifel.

	Theorie.		Versuch.		
			I.	II.	III.
C_8	96	65.76	65.50	65.53	- -
H_{18}	18	12.33	12.44	12.49	- -
S	32	21.91	- -	- -	21.69
	146	100.00.			

Aus dem Schwefelbutyl gedachte ich durch Einwirkung von Methyljodid einen Körper der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_4 H_9 \\ C_4 H_9 \\ C H_3 \\ J \end{matrix}\right\} S.$$

das Dibutylmethylsulfinjoduer darzustellen. Verbindungen dieser Art hat Dehn[1]) in einer eingehenden Arbeit beschrieben, sie waren das erste Beispiel dafür, dass der Schwefel auch als vierwerthiges Element auftreten kann.

Butylsulfid und Methyljodid wurden in aequivalenten Mengen zuerst bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht, darauf, da keine Einwirkung zu bemerken war, bei 100° digerirt. Nach zweistündiger Digestion wurde das braun gefärbte Digestionsproduct im Wasserbade bei gelinder Temperatur eingedampft. Zuerst ent-

[1]) Annalen d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. IV 1865—1866.

wich ein höchst unangenehm riechender Körper, darauf bedeutende Mengen von Jodwasserstoffsäure; ein ganz minimaler Rückstand erstarrte beim Erkalten zu einem Krystallbrei, die Krystalle wurden durch öfteres Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und bei 100° getrocknet.

0.1226 gr., die ganze Menge, die ich erhalten hatte, wurde zu einer Jodbestimmung verwandt, ich erhielt 0.1399 gr. Jodsilber, entsprechend 0.07522 gr. Jod oder 61.33 pCt., das Dibutylmethylsulfinjoduer

$$\left.\begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \\ CH_3 \\ J \end{matrix}\right\} S$$

verlangt 44.09 pCt. Jod, offenbar hatte sich also dieser Körper nicht gebildet. Um dies näher zu constatiren, musste ich mehr Substanz haben, um eine zweite Jodbestimmung ausführen zu können. Ich wiederholte die Operation zur Bereitung des Sulfins mit dem Reste der mir zu Gebote stehenden Substanz. Etwa fünf Gramm Schwefelbutyl wurden mit der aequivalenten Menge Jodmethyl unter denselben Bedingungen, wie das erste mal bei 100° digerirt; ich erhielt unter denselben Reactionserscheinungen eine der ersten Ausbeute entsprechende Menge, anscheinend desselben Körpers. 0.1397 gr. der Substanz gaben 0.1587 gr. Jodsilber entsprechend 0.08576 gr. Jod oder 61.39 pCt. Offenbar hatte sich infolge einer tiefer greifenden Zersetzung das gewöhnliche Trimethylsulfinjoduer

$$\left.\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ CH_3 \\ J \end{matrix}\right\} S$$

gebildet dessen Jodgehalt 62.25 pCt. beträgt. Aehnliche Umwandlungen sind übrigens auch schon von Herrn Dehn und neuerdings von den Herren Schöller und Jackson beobachtet worden.

Es war ferner meine Absicht, die Amine des secundaeren Pseudobutylalkohols einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

Um zunächst zum reinen primaeren Monamin zu gelangen, wählte ich den Weg über das Senfoel.

Es wurden 120 gr. Butyljodid mit dem doppelten Volum einer gesättigten Lösung von Ammoniak in Alkohol einige Stunden bei 100° digerirt. Beim Oeffnen der Röhren zeigte sich ziemlich viel Druck, es hatte sich Butylen in nicht unerheblichen Mengen abgespalten. Vom Röhreninhalt wurde der Alkohol durch Destillation im Wasserbade entfernt, der Rückstand noch so weit als möglich verdampft und mit absolutem Alkohol aufgenommen. Es blieb weitaus die Hauptmenge des gebildeten Ammoniumjodids zurück, durch noch zweimaliges Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Alkohol hatte ich nahezu alles Ammoniumjodid im Rückstande, während die alkoholische Lösung die Jodide der Butylamine enthielt. Die Lösung wurde durch Destillation vom Alkohol befreit, und der Rückstand in einem hohen Glascylinder (mit Glasstopfen) mit concentrirter Natronlauge behandelt. Die an der Oberfläche ausgeschiedenen

Amine wurden durch Abheben von der unteren Schicht getrennt und mit Stangenkali noch so gut als möglich entwässert.

Bei der Destillation der Amine zeigte es sich, dass sich vorzugsweise das primaere Butylamin gebildet hatte, der Siedepunkt schwankte zwischen 60 und 120°, nur minimale Mengen destillirten über 120°. Nach mehrmaligem Fractioniren ging die Hauptmenge von 60—90° über und wurde als zur Senfoelbereitung geeignet bei Seite gestellt. Die höheren Fractionen gedachte ich zur Bereitung der höheren Amine weiter zu verwenden.

Die Fraction von 60—90° wurde nun mit Schwefelkohlenstoff bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction versetzt, darauf eine Lösung der nöthigen Menge von Quecksilberchlorid zugesetzt und mit Wasserdämpfen das gebildete Senfoel destillirt. Da bei der Senfoelbereitung immer nur die Hälfte des Amins zu Senfoel wird, die andere Hälfte aber als Chlorhydrat im Destillirkolben zurückbleibt, nach der Reaction:

$$CS\begin{cases}[SH\,(C_4H_9NH_2)]\\NH\,(C_4H_9)\end{cases} + HgCl_2 =$$

$$CSN\,(C_4H_9) + HgS + (C_4H_9NH_2)\,HCl + HCl$$

so wird man, um eine Quantität von Amin vollständig zu erschöpfen, die Operation einigemale wiederholen müssen. Ich wiederholte die Operation mit dem jedesmaligen Rückstande, aus dem ich nach Abfiltriren des Schwefelquecksilbers die Base mit Alkali frei gemacht hatte, dreimal und erhielt so acht Gramme des Senfoels mit genau dem von Hofmann angegebenen Siedepunkte 159.5°.

Zur Bereitung des Amins aus dem Senfoele wurde Letzteres portionsweise zu concentrirter Schwefelsäure gegossen. Die Reaction, welche durch Erwärmen eingeleitet, bald aber durch Abkühlen gemässigt werden musste, verlief glatt nach folgender Gleichung:

$$CSN\,C_4H_9 + H_2O =$$
$$CSO + C_4H_9NH_2$$

Das gebildete Butylamin bildet mit der Schwefelsäure das Sulfat. Als keine Gasentwickelung von Kohlenoxysulfid mehr zu bemerken war, wurde die Reaction als beendet betrachtet und das Product mit der gleichen Menge Wassers vorsichtig verdünnt, da sich wegen des Ueberschusses von concentrirter Schwefelsäure die Mischung bedeutend erwärmte. Das Amin wurde aus dem Sulfat durch Natriumhydrat frei gemacht und mit einem Ueberschuss von Alkali destillirt. Das überdestillirende Amin in Salzsäure aufgefangen und aus dem Chlorhydrat nach dem Eindampfen der Lösung durch Alkali frei gemacht, wurde zunächst mit Stangenkali entwässert, da aber eine vollständige Entwässerung des Amins mittelst Stangenkali nicht gelingt, so behandelte ich dasselbe noch so lange mit Natriumdraht, als nach Hinzufügung neuer Mengen von Natrium noch eine Reaction eintrat. Das vollkommen entwässerte Amin zeigte genau den Siedepunkt von 63°. Hofmann, der aus dem natürlichen Cochleariaoel ebenfalls das Amin dargestellt hat, fand denselben Siedepunkt; die Identität des natürlichen Cochleariaoels mit dem Senfoel des secundaeren Butylalkohols wird hierdurch aufs Neue bekräftigt. Das Amin giebt mit Salzsäure ein in Wasser

leicht lösliches, zerfliessliches Chlorhydrat, die Lösung des Letzteren giebt, mit einer concentrirten Lösung von Platinchlorid versetzt, ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in prachtvollen goldgelben Blättern krystallisirendes Platinsalz, dessen Analyse die für das primaere Monobutylamin stimmenden Zahlen ergab.

Die Verbindung:

$$\left(C_4 H_9 NH_2 (H Cl)\right)_2 . Pt Cl_4$$

verlangt 35.35 pCt. Platin; 0.3376 gr. des Platindoppelsalzes gaben 0.1188 gr. entsprechend 35.19 pCt. Platin.

	Theorie.	Versuch.
Platin	35.35	35.19

Da Lieben und Rossi[1]) das Verhalten des von ihnen dargestellten primaeren Amins des normalen Butylalkohols, sowie Wuertz[2]) das des primaeren Amins des Gährungsbutylalkohols gegen Metallsalzlösungen studirt haben, so schien es auch mir nicht unwichtig, das Verhalten des Amins des secundaeren Butylalkohols gegen Metallsalzlösungen zu prüfen. Es zeigte sich, dass es, wie die beiden anderen isomeren Amine Blei, Kupfer, Magnesium, Silber, Thonerde und Zink als Oxydhydrate aus den Lösungen fällt, den Niederschlag des Kupfers aber im Ueberschuss nicht löst, wie dies die beiden isomeren Amine thun, ebenso wenig den Niederschlag von Zinkhydrat, welchen das Gährungsbutylamin im Ueberschuss löst; übereinstimmend mit den beiden anderen löst es die Niederschläge, die es in Silber- und Thonerde-

---

[1]) Annalen der Chem. und Pharm. CLVIII. 172.

[2]) Annalen der Chem. u. Pharm. XCIII. 124.

salzlösungen hervorruft, im Ueberschuss auf. Ausserdem werden noch Quecksilber- und Kobaltsalzlösungen vom secundaeren Butylamin gefällt, der Niederschlag wird in einem Ueberschuss des Fällungsmittels nicht gelöst.

Eine nicht unwesentliche Abweichung zwischen dem Isobutylamin und dem von mir dargestellten liegt in dem Verhalten gegen Oxalsäureaether. Reimer[1]) gelang es aus den niedrigsten Fractionen seiner Amine mittelst Oxalsäureaether das Butyloxamid rein darzustellen. Schon beim Zusammengiessen von Oxalsäureaether mit dem Amin erhielt er einen Krystallbrei von Butyloxamid der Formel $\left.\begin{matrix}(C_4H_9)_2\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$

entstanden nach der Gleichung:

$$2\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H_2\end{matrix}\right\}N + \begin{matrix}COO\text{-}C_2H_5\\|\\COO\text{-}C_2H_5\end{matrix} = \left.\begin{matrix}(C_4H_9)_2\\C_2O_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + 2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$$

durch Digestion mit Kaliumhydrat erhielt er daraus das primaere Monobutylamin. Das primaere Butylamin des secundaeren Butylalkohols giebt weder in der Kälte eine Ausscheidung von Butyloxamid auf Zusatz von Oxalsäureaether, noch durch kürzere oder längere Digestion bei 100°. Ich stellte meine Versuche mit den beiden reinen Aminen neben einander an und konnte

[1]) Jahresb. 1870. 487.

so in auffallender Weise den Unterschied kennen lernen.

Meine Absicht war nun, die von Reimer in der Isobutylreihe vergeblich gesuchte quartaere Base darzustellen, um über dieselbe zum reinen tertiaeren Butylamin zu gelangen. Sowohl die Fractionen über 90°, als das Amin, welches bei der Senfoelbereitung nicht in Action getreten war, wurden mit Jodbutyl zusammengebracht und, da in der Kälte, selbst nach längerem Stehen, keine Einwirkung zu bemerken war, kurze Zeit bei 100° digerirt. Schon nach einer Stunde zeigte sich beim Oeffnen der Röhre bedeutender Druck, diese kurze Zeit hatte genügt, um eine ansehnliche Menge Butylen abzuspalten. Die Basen wurden mit Alkali abgeschieden und destillirt, um aufs Neue mit Jodbutyl eingeschlossen zu werden. Dreimal wiederholte ich dieselbe Operation, jedesmal hatte bedeutende Abspaltung von Butylen die Menge der Amine verringert, es hatte sich nicht nur keine quartaere Base gebildet, sondern, wie mir der Siedepunkt zeigte, auch nur höchst geringe Mengen der tertiaeren. Die Quantität der Amine war auf ein Minimum reducirt worden, so dass an eine Trennung des secundaeren vom tertiaeren Amin durch Fractioniren, die bei grösseren Mengen schwer genug ausführbar ist, bei den mir zu Gebote stehenden geringen Menge nicht zu denken war.

Die quartaere Base, die sich beim normalen Propylalkohol nach Roemer[1]) so leicht zu bilden scheint,

[1]) Inauguraldissertation, Goettingen 1873, Seite 21.

ist bei einem anderen, als einem normalen primaeren Alkohol noch nicht erhalten worden, es scheint, als komme die Bildung derselben nur den Aminen der normalen primaeren Alkohole zu.

Um die Mercaptane und die Schwefelaether der vier isomeren Butylalkohole neben einander vergleichen zu können, schien es mir von Interesse, diese beiden Körper auch aus dem tertiaeren Butylalkohol darzustellen.

Grössere Mengen von dem nach der Vorschrift von Markownikof[1]) bereiteten tertiaeren Butyljodid ermöglichten mir, diese Versuche anzustellen. Das bei 99° siedende Butyljodid wurde zunächst in der Kälte mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat zusammengebracht, es trat auffallender Weise keine Spur von dem penetranten Geruch des Mercaptans auf, allmählig aber trat Gasentwickelung ein, die sich beim Schütteln des Gemenges steigerte. Das Gas hatte einen Geruch, der an Schwefelwasserstoff erinnerte, dem aber noch ein anderer Geruch beigemengt war. Nach Verlauf einer Stunde hörte die Gasentwickelung auf, der Inhalt des Kolbens wurde mit Wasser vermischt, er mischte sich ohne jede Trübung, es konnte also kein Butyljodid mehr vorhanden sein. Bei der Geruchlosigkeit des Fluidums konnte von Mercaptan natürlich auch keine Rede sein. Ein wiederholter Versuch zeigte mir, dass das Gemenge der beiden Gase aus Schwefelwasserstoff und Butylen bestand, die Reaction war in der Weise verlaufen, dass sich Kaliumhydrosulfid mit tertiaerem Butyljodid grade auf in

[1]) Jahresber. 1869. 364.

Schwefelwasserstoff, Butylen und Kaliumjodid umgesetzt hatte nach der Gleichung:

$$CJ\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases} + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\} S = KJ + H_2S + C\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_2.\end{cases}$$

Um zu constatiren, dass die Umsetzung eine vollständige ist, wurde eine neue Menge des Jodids mit Kaliumhydrosulfid etwas erwärmt und das entweichende Butylen in rauchender Jodwasserstoffsäure aufgefangen, ich erhielt nahezu die ganze Menge des angewandten Jodids wieder, die geringe Differenz ist leicht zu erklären, wenn man bedenkt, dass bei starker Entwickelung von Butylen von Letzterem leicht etwas unabsorbirt entweichen kann. Das Mercaptan, das die Constitution

$$CSH\begin{cases}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{cases}$$

haben musste, scheint nach diesen Erfahrungen nicht existenzfähig zu sein.

Ein Versuch, den Schwefelaether darzustellen, fiel fast ebenso erfolglos aus. Kaliumsulfid und tertiaeres Butyljodid reagiren in der Kälte nicht auf einander, bei schwachem Erwärmen im Wasserbade aber wurde gleichfalls fast so viel Butylen abgespalten, als der Menge des angewandten Jodids entsprach. Ich liess das entweichende Butylen in gleicher Weise, wie beim vorhergehenden Versuch, von Jodwasserstoffsäure absorbiren und fand einen bedeutenden Theil vom angewandten Jodid wieder. Das im Kolben zurückgebliebene Reactionsproduct wurde im Wasserbade destillirt. Das Destillat

zeigte einen lauchartigen Geruch, trübte sich beim Mischen mit Wasser, löste sich aber auf weiteren Zusatz von Wasser völlig klar, es hatten sich offenbar nur minimale Mengen des gewünschten Körpers gebildet, es lässt sich aber erwarten, dass man bei vorsichtig geleiteter Operation und Inangriffnahme bedeutender Mengen von Material den gewünschten Körper in solcher Menge enthalten wird, als genügt, um seine Eigenschaften näher studiren zu können.

Ueber substituirte Butylaniline. Herr Prof. Hofmann hat in einer sehr ausführlichen Arbeit[1]) die Einwirkung der Jodide des Methyls, Aethyls und Amyls auf Anilin studirt und die erhaltenen substituirten Aniline genau beschrieben. Es schien mir interessant, auch das Jodid des Butyls auf Anilin einwirken zu lassen, um so mehr, als man hier vier isomere Butylaniline neben einander stellen kann. Da ich von secundaeren Butyljodid aber nicht mehr so viel besass, um damit erfolgreich arbeiten zu können, so begnügte ich mich vorläufig, die Jodide des tertiaeren Butylalkohols sowie des Gährungsbutylalkohols auf Anilin einwirken zu lassen.

Trimethylcarbinolanilin. In der Kälte wirkt tertiaeres Butyljodid auf Anilin nicht ein. Lässt man aber zu wenig erwärmtem Anilin tertiaeres Butyljodid zufliessen, so tritt eine heftige Reaction ein; man erhält unter Abspaltung von Butylen bald einen festen Krystallbrei, aus jodwasserstoffsaurem Anilin und jod-

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmie 74. 117.

wasserstoffsaurem Butylanilin bestehend. Die Basen wurden mit Alkali abgeschieden und aufs Neue mit Butyljodid behandelt. Es entstand wieder ein Krystallbrei; die aus demselben abgeschiedenen Basen wurden nunmehr einer fractinirten Destillation unterworfen und nach ungefähr dreissigmaligem Fractioniren eine bei 206—208° ziemlich constant siedende Fraction erhalten. Das salzsaure Salz gab mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes Platindoppelsalz. Wie mir indess zwei Platinbestimmungen zeigten, hatte ich die Verbindung

$$2\left(\begin{matrix}C_6H_5\\C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}NHCl\Bigg)PtCl_4$$

nicht vollkommen rein vor mir.

0.237 gr. des Platindoppelsalzes hinterliessen einen Glührückstand von 0.0653 gr. Platin, bei einem zweiten Versuch hinterliessen 0.225 gr. des Platindoppelsalzes 0.0614 gr. metallisches Platin

	Theorie.	Versuch.	
		I.	II.
Platin	27.77	27.55	27.28

offenbar waren Spuren von Dibutylanilin beigemengt, es ist auch bei zwei Körpern dieser Art eine vollkommene Trennung durch Fractioniren nicht leicht möglich.

Das Butylanilin ist eine stark lichtbrechende Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch. Mit verdünnter Schwefelsäure versetzt erhält man sofort eine Ausscheidung von dem Sulfat der Base; das Sulfat wurde aus verdünntem Weingeist, worin es leicht löslich ist in schönen Krystallen erhalten, dieselben sind in abso-

lutem Alkohol fast unlöslich, ganz unlöslich in Aether. Eine Schwefelsäurebestimmung des bei 100° getrockneten Sulfats zeigte, dass es das saure Salz des Butylanilins war. Die Verbindung:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_9 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N H SO_4$$

verlangt 38.86 pCt. SO_4, 0.2133 gr. des Sulfats gaben in Wasser gelöst und mit Chlorkalcium gefüllt 0.2019 gr. Bariumsulfat entsprechend 0.08318 gr. oder 38.99 pCt. SO_4

	Theorie.	Versuch.
SO_4	38.86	38.99

Das in Wasser sehr leicht lösliche Chlorhydrat der Base erhielt ich aus concentrirter Lösung in Krystallen, die denen des Anilinchlorhydrats sehr ähnlich sind.

Die Verbindung

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_4H_9 \\ H \end{matrix}\right\} N H Cl$$

fordert 19.13 pCt. Cl. 0.2197 gr. Substanz gaben in Wasser gelöst und mit Silbernitrat gefüllt 0.2845 gr. Ag Cl entsprechend 0.04149 gr. oder 18.88 pCt. Chlor.

	Theorie.	Versuch.
Chlor	19.13	18.88

Die Krystalle schmelzen bei 232° und verflüchtigen sich ohne Zersetzung, die wässrige Lösung, sowohl die des Sulfats als des Chlorhydrats reagirt sauer.